

PCT Patent Laid-open No. WO 01/23641 A

Publication date : April 5, 2001

Applicant : Mitsubishi Denki K.K.

Title : Electric discharge surface treating electrode and
5 production method thereof and electric discharge surface
treating method

When the gaseous pressure of a vacuum furnace 24 is
maintained at the vapor pressure or less of the wax 23, the
10 wax 23 is vaporized and removed, as shown in Fig. 5 (b), to
obtain a discharge surface treatment electrode 10 formed of
cBN and Co. When such wax is not used, the material of the
binder must be low in hardness; however, when wax is used,
a hard material such as TiN (titanium nitride), TiC
15 (titanium carbide), HfC (hafnium carbide), or TiCN
(titanium carbide nitride) can be used as a binder to
further increase the hardness of the coating film.

While cBN is described above as an example of an
insulating hard substance, the insulating hard substance is
20 not limited thereto, and B₄C (boron carbide), Al₂O₃
(aluminium oxide), Si₃N₄ (silicon nitride), SiC (silicon
carbide), and diamond can be used as the insulating hard
substance.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年4月5日 (05.04.2001)

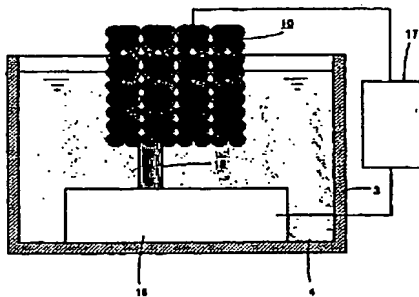
PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/23641 A1

- (51) 国際特許分類: C23C 26/00 Akihiro) [JP/JP]. 毛呂俊夫 (MORO, Toshio) [JP/JP]; 〒100-8310 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP99/05364
- (22) 国際出願日: 1999年9月30日 (30.09.1999) (74) 代理人: 弁理士 宮田金雄, 外 (MIYATA, Kaneo et al.); 〒100-8310 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内 Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CH, CN, DE, JP, US.
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱電機株式会社 (MITSUBISHI DENKI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒100-8310 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 Tokyo (JP). 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 後藤昭弘 (GOTO, 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ELECTRIC DISCHARGE SURFACE TREATING ELECTRODE AND PRODUCTION METHOD THEREOF AND ELECTRIC DISCHARGE SURFACE TREATING METHOD

(54) 発明の名称: 放電表面処理用電極及びその製造方法並びに放電表面処理方法



(57) Abstract: An electric discharge surface treating electrode (10) is formed by mixing cBN powder (11) with Co powder (12), the both being insulating hard substances, and the mixture is charged in a press die for compression molding, and electric discharge is generated between the electrode (10) and a work (16) by an electric discharge surface treating power supply device (17) to form a hard coat (20) which consists of a cBN-and-Co alloy and has a high hardness under a high-temperature environment on the work (16).

(57) 要約:

絶縁性の硬質物質であるcBN粉末(11)及びCo粉末(12)を混合してプレス金型に入れ、圧縮成形することにより放電表面処理用電極(10)を形成し、放電表面処理用電源装置(17)により放電表面処理用電極(10)と被処理材料(16)との間に放電を発生させ、cBN及びCo系合金からなる高温環境下においても硬さが高い硬質被膜(20)を被処理材料(16)に形成する。

明 細 書

放電表面処理用電極及びその製造方法並びに放電表面処理方法

5 技術分野

この発明は、電極と被処理材料との間に放電を発生させ、そのエネルギーにより、被処理材料表面に電極材料からなる硬質被膜又は電極材料が放電エネルギーにより反応した物質からなる硬質被膜を形成する放電表面処理に用いる、放電表面処理用電極及びその製造方法並びに放電表面処理方法の改良に関するものである。

背景技術

従来、被処理材料表面に硬質被膜を形成して、耐食性、耐磨耗性を付与する技術としては、例えば、日本国特開平 5 - 1 4 8 6 1 5 号公報に開示された放電表面処理方法がある。この技術は、WC（炭化タングステン）粉末とCo（コバルト）粉末を混合して圧縮成形してなる放電表面処理用電極である圧粉体電極を使用して1次加工（堆積加工）を行い、次に銅電極等の比較的電極消耗の少ない電極に交換して2次加工（再溶融加工）を行う、2つの工程からなる金属材料の放電表面処理方法である。この方法は、鋼材に対しては強固な密着力をもった硬質被膜を形成できるが、超硬合金のような焼結材料に対しては強固な密着力を持った硬質被膜を形成することは困難である。

しかし、我々の研究によると、Ti（チタン）等の硬質炭化物を形成する材料を放電表面処理用電極として、被処理材料である金属材料との間に放電を発生させると、再溶融の過程なしに強固な硬質被膜を被処理材料である金属表面に形成できることがわかっている。これは、放電に

より消耗した電極材料と加工液中の成分である炭素が反応してTiC（炭化チタン）が生成することによるものである。また、TiH₂（水素化チタン）等の金属水素化物からなる放電表面処理用電極である圧粉体電極により、被処理材料である金属材料との間に放電を発生させると、
5 Ti等の材料を使用する場合よりも、迅速にかつ密着性が高い硬質被膜を形成できることがわかっている。さらに、TiH₂等の水素化物に他の金属やセラミックスを混合した放電表面処理用電極である圧粉体電極により、被処理材料である金属材料との間に放電を発生させると、硬度、耐磨耗性等様々な性質をもった硬質被膜を素早く形成することができる
10 ことがわっている。

このような方法については、例えば、日本国特開平9-192937号公報に開示されており、このような放電表面処理に用いる装置の構成例を第8図により説明する。図において、1はTiH₂粉末を圧縮成形してなる放電表面処理用電極である圧粉体電極、2は被処理材料、3は
15 加工槽、4は加工液、5は圧粉体電極1と被処理材料2に印加する電圧及び電流のスイッチングを行うスイッチング素子、6はスイッチング素子5のオン・オフを制御する制御回路、7は電源、8は抵抗器、9は形成された硬質被膜である。このような構成により、圧粉体電極1と被処理材料2との間に放電を発生させ、その放電エネルギーにより、鉄鋼、超
20 硬合金等からなる被処理材料2の表面に硬質被膜9を形成することができる。

このような従来の放電表面処理方法は、放電表面処理用電極の材質と、加工液中の成分が放電による熱で分解してできたC（炭素）とが反応して硬質の炭化物からなる被膜を被処理材料に形成するものである。

25 放電表面処理用電極としては、前記のように様々なものが開示されている。しかし、これらの電極により被処理材料に形成される硬質被膜は

炭化物を主成分とする被膜であり、第 7 図に示すように炭化物は高温環境下では硬さが急激に低下するため、高温環境下で使用される切削工具等に炭化物を主成分とする被膜を形成した場合には、切削工具等に所期の耐食性、耐磨耗性等の性質を付与することができないという問題点がある。

発明の開示

この発明は、前記のような課題を解決するためになされたものであり、高温環境下においても硬さが高い硬質被膜を被処理材料に形成することができる、放電表面処理用電極及びその製造方法並びに放電表面処理方法を得ることを目的とする。

この発明に係る放電表面処理用電極は、電極と被処理材料との間に放電を発生させ、そのエネルギーにより、前記被処理材料表面に硬質被膜を形成する放電表面処理に用いる放電表面処理用電極において、前記放電表面処理用電極材料として、絶縁性の硬質物質及び導電性物質を少なくとも 1 種類ずつ含むものである。

また、前記絶縁性の硬質物質が c B N であるものである。

この発明に係る放電表面処理用電極の製造方法は、電極と被処理材料との間に放電を発生させ、そのエネルギーにより、前記被処理材料表面に硬質被膜を形成する放電表面処理に用いる放電表面処理用電極の製造方法において、絶縁性の硬質物質の粉末と導電性物質の粉末を少なくとも 1 種類ずつ混合し、圧縮成形して前記放電表面処理用電極を形成するものである。

また、絶縁性の硬質物質の粉末と導電性物質の粉末を少なくとも 1 種類ずつ混合し、圧縮成形した後、加熱処理を施して前記放電表面処理用電極を形成するものである。

また、前記放電表面処理用電極材料にワックスを添加した後圧縮成形し、前記ワックスが溶融する温度以上前記ワックスが分解してすすが発生する温度以下にて加熱を行い前記ワックスを蒸発除去して前記放電表面処理用電極を形成するものである。

5 この発明に係る放電表面処理方法は、放電表面処理用電極と被処理材料との間に放電を発生させ、そのエネルギーにより、前記被処理材料表面に硬質被膜を形成する放電表面処理方法において、絶縁性の硬質物質及び導電性物質を少なくとも1種類ずつ含む放電表面処理用電極を用いるものである。

10 また、前記絶縁性の硬質物質がc B Nであり、前記被処理材料にc B N被膜を形成するものである。

この発明は、以上説明したように構成されているので、高温環境下においても硬さが高い硬質被膜を被処理材料に形成することができるため、高温環境下で使用される切削工具等の表面処理に適し、高温環境下で使用される切削工具等に対して所期の耐食性、耐磨耗性等の性質を付与することができるという効果がある。

15

図面の簡単な説明

第1図は、この発明の実施の形態1に係る放電表面処理用電極及びその製造方法の概念を示す断面図である。

20

第2図は、この発明の実施の形態1に係る放電表面処理方法を示す構成図である。

第3図は、この発明の実施の形態1に係る放電表面処理方法により被処理材料に被膜が形成される様子を示す説明図である。

25 第4図は、c B Nの温度に対する硬さの変化を示す図である。

第5図は、この発明の実施の形態2に係る放電表面処理用電極の製造

方法の概念を示す説明図である。

第6図は、この発明の実施の形態2に係る放電表面処理用電極の圧縮成形時に放電表面処理用電極材料に混合するワックスの蒸気圧曲線の例を示す図である。

5 第7図は、炭化物の温度に対する硬さの変化を示す図である。

第8図は、従来の放電表面処理用電極及び装置の例を示す構成図である。

発明を実施するための最良の形態

10 実施の形態1.

第1図は、この発明の実施の形態1に係る放電表面処理用電極及びその製造方法の概念を示す断面図であり、図において、10は放電表面処理用電極、11は絶縁性の硬質物質であるcBN（立方晶窒化硼素）粉末、12はCo（コバルト）系合金粉末、13は金型の上パンチ、14
15 は金型の下パンチ、15は金型のダイであり、cBN粉末11及びCo粉末12を混合してプレス金型に入れ、圧縮成形することにより放電表面処理用電極10を形成する。

次に、放電表面処理用電極10の製造方法について説明する。放電表面処理により、cBNを含む被膜を被処理材料に形成しようとする場合、
20 電極材料としてcBNを使用する必要がある。しかし、cBNは絶縁物であるため単体では電極材料として使用することができない。また、cBNは硬質の材料であるため、プレスによる圧縮成形により粉末を固めることができない。このように、cBN単体のみでは放電表面処理用電極として用いることができないため、cBNを放電表面処理用電極として
25 て使用する場合には、cBN粉末に、金属等の導電体をバインダとして混合する必要がある。すなわち、cBN粉末とバインダ粉末を混合し、

プレス金型に入れ、圧縮成形を行い放電表面処理用電極を製作する。

また、cBNは絶縁物であるため、プレスによる圧縮成形を行う際に、導電性のバインダの分量を多めにする必要がある。これは、放電による熱によりcBN被膜を形成するわけであるが、放電表面処理用電極側で
5 実際に放電が発生するのは、導電性のバインダ部分であり、絶縁物であるcBNには放電が発生しないためである。特に、圧縮成形のみで放電表面処理用電極を形成する場合には、すべてのバインダの粒子が電氣的につながることが困難なため、バインダの分量を増やす必要があり、例えばバインダの分量を重量比で50%程度にすることが望ましい。

10 第2図は、この発明の実施の形態1に係る放電表面処理方法を示したものであり、第3図は、この発明の実施の形態1に係る放電表面処理方法により被処理材料に硬質被膜が形成される様子を示したものである。図において、3は加工槽、4は加工液、10はcBN及びCo系合金からなる放電表面処理用電極、16は被処理材料、17は放電表面処理用
15 電源、18は放電のアーク柱、19は放電の熱により熔融し被処理材料側に移動した放電表面処理用電極成分、20はcBN及びCo系合金からなる硬質被膜である。第2図の放電表面処理用電源装置17により放電表面処理用電極10と被処理材料16との間に放電を発生させる。放電は、放電表面処理用電極10の導電性のバインダであるCo系合金の
20 部分と被処理材料16の間に発生する。第3図の(a)のように放電の熱で放電表面処理用電極10が熔融し、極間に放出され、放電の熱により熔融し被処理材料側に移動した放電表面処理用電極成分19が被処理材料16に付着し、第3図の(b)に示すように、cBN及びCo系合金からなる硬質被膜20が被処理材料16に形成される。

25 cBNはダイヤモンドに近い硬さを有しており、被処理材料にこの被膜を形成した場合のメリットは極めて大きいといえる。特に、被処理材

料が工具である場合について考えると、ダイヤモンド被膜を施した工具は、被加工物が鉄系材料である場合に使用できないため、主に被加工物が非鉄金属である場合に使用される。しかし、c B N被膜を施した工具は、市場規模が圧倒的に大きい、被加工物が鉄系材料である場合の使用に適している。このように、c B N被膜を施した工具を使用する価値は極めて高い。しかし、c B Nを薄膜化する方法の開発は遅れており、この発明による放電表面処理方法の意義は極めて大きい。第4図は、c B Nの温度に対する硬さの変化を示す図であり、第7図に示した炭化物と比較して、高温環境下でも硬さが高いことがわかる。

10 実施の形態2.

実施の形態1に係る放電表面処理用電極は、c B N粉末とバインダ粉末を混合し、プレス金型に入れ、圧縮成形を行い電極を製作するものであるが、必要に応じて加熱処理を施し、電極に一定の範囲で所望の強度を持たせることも可能である。

15 c B Nは絶縁物であるため、導電性のバインダを混入する必要があるが、加熱処理を行う場合には、バインダ成分が熔融し電気伝導が良くなるため、バインダの分量は比較的少量でよい。実施の形態1に示したように、圧縮成形のみで放電表面処理用電極を形成する場合にはバインダの分量を重量比で50%程度にするのが望ましいが、圧縮成形後に加熱
20 処理を行う場合にはバインダの分量が重量比で数%～数10%でも放電表面処理電極として使用可能な電気伝導を得ることができる。

また、圧縮成形のみの場合には電極の材料である粉末に混入した材料がそのまま電極となるため、不要な成分を混合することは好ましくないが、加熱処理をする場合には、加熱により蒸発する材料を添加すること
25 により成形性の改良を行うことが可能である。例えば、ワックスを電極の材料である粉末に混合しておくと、プレスによる圧縮成形時の成形性

を著しく改善することができる。

第5図はワックスを電極材料に混合して放電表面処理用電極を製造する方法を示す図であり、図において、10は放電表面処理用電極、11はcBN粉末、12はCo系合金粉末、23はパラフィン等のワックス、
5 24は真空炉、25は高周波コイル、26は真空雰囲気である。ワックス23をcBN粉末11とCo系合金粉末12を混合した粉末に混合して圧縮成形して圧粉体電極を形成することにより、成形性を著しく向上させることができる。しかし、ワックス23は絶縁性物質であるため、電極中に大量に残ると、電極の電気抵抗が大きくなるため放電性が悪化する。そこで、ワックス23を除去することが必要になる。第5図の(a)はワックス23を混合した圧粉体電極を真空炉21に入れて加熱する様子
10 を示しており、真空雰囲気26内で加熱を行っているが、水素やアルゴンガス等のガス中であってもよい。真空炉24中の圧粉体電極を真空炉24の周りに設置した高周波コイル25により高周波加熱する。この
15 時、加熱温度が低すぎるとワックス23が除去できず、温度が高すぎるとワックス23がすすになってしまい、電極の純度を劣化させるので、ワックス23が熔融する温度以上かつワックス23が分解してすすになる温度以下に保つ必要がある。例として250℃の沸点を有するワックスの蒸気圧曲線を第6図に示す。真空炉24の気圧をワックス23の蒸
20 気圧以下に保つと、第5図の(b)に示すようにワックス23が蒸発して除去され、cBNとCoからなる放電表面処理用電極10を得ることができる。このようなワックスを使用しない場合には、バインダの材料を硬さの低い材料にする必要があるが、ワックスを使用する場合には、TiN(窒化チタン)、TiC(炭化チタン)、HfC(炭化ハフニウム)、TiCN(炭化窒化チタン)等の硬質材料をバインダとすることが
25 でき、被膜硬さを一層高くすることができる。

なお、以上の説明においては、絶縁性の硬質物質としてcBNを例にとり説明したが、cBNに限定するものではなく、絶縁性の硬質物質として、 B_4C （炭化硼素）、 Al_2O_3 （酸化アルミニウム）、 Si_3N_4 （窒化シリコン）、 SiC （炭化シリコン）、ダイヤモンド等の材料を用いることができる。

産業上の利用可能性

以上のように、この発明に係る放電表面処理用電極及びその製造方法並びに放電表面処理方法は、被処理材料表面に硬質被膜を形成する表面処理関連産業に用いられるのに適している。

15

20

25

請 求 の 範 囲

1. 電極と被処理材料との間に放電を発生させ、そのエネルギーにより、前記被処理材料表面に硬質被膜を形成する放電表面処理に用いる放電表面処理用電極において、

前記放電表面処理用電極材料として、絶縁性の硬質物質及び導電性物質を少なくとも1種類ずつ含むことを特徴とする放電表面処理用電極。

2. 請求の範囲1において、前記絶縁性の硬質物質がcBNであることを特徴とする放電表面処理用電極。

3. 電極と被処理材料との間に放電を発生させ、そのエネルギーにより、前記被処理材料表面に硬質被膜を形成する放電表面処理に用いる放電表面処理用電極の製造方法において、

絶縁性の硬質物質の粉末と導電性物質の粉末を少なくとも1種類ずつ混合し、圧縮成形して前記放電表面処理用電極を形成することを特徴とする放電表面処理用電極の製造方法。

4. 電極と被処理材料との間に放電を発生させ、そのエネルギーにより、前記被処理材料表面に硬質被膜を形成する放電表面処理に用いる放電表面処理用電極の製造方法において、

絶縁性の硬質物質の粉末と導電性物質の粉末を少なくとも1種類ずつ混合し、圧縮成形した後、加熱処理を施して前記放電表面処理用電極を形成することを特徴とする放電表面処理用電極の製造方法。

5. 請求の範囲4において、前記放電表面処理用電極材料にワックスを添加した後圧縮成形し、前記ワックスが熔融する温度以上前記ワックスが分解してすすが発生する温度以下にて加熱を行い前記ワックスを蒸発除去して前記放電表面処理用電極を形成することを特徴とする放電表面処理用電極の製造方法。

6. 放電表面処理用電極と被処理材料との間に放電を発生させ、そのエネルギーにより、前記被処理材料表面に硬質被膜を形成する放電表面処理方法において、

絶縁性の硬質物質及び導電性物質を少なくとも1種類ずつ含む放電表面処理用電極を用いることを特徴とする放電表面処理方法。

7. 請求の範囲6において、前記絶縁性の硬質物質がcBNであり、前記被処理材料にcBN被膜を形成することを特徴とする放電表面処理方法。

10

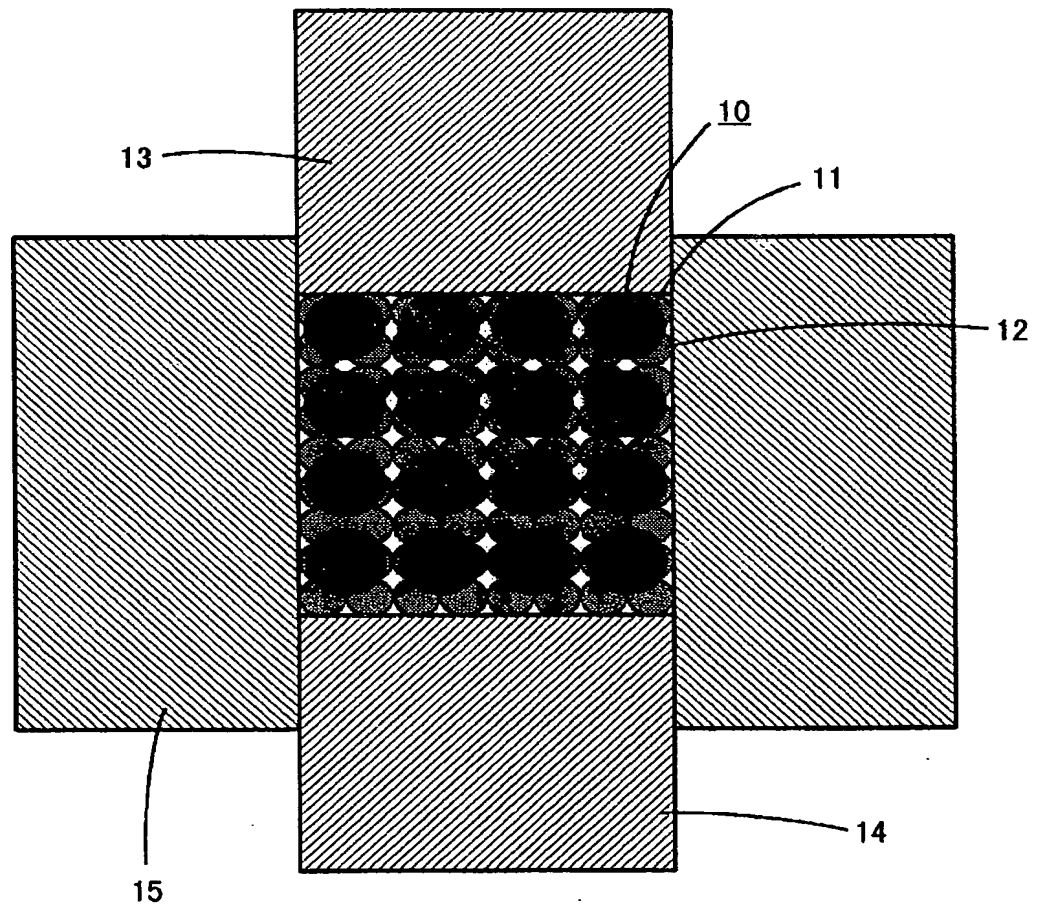
15

20

25

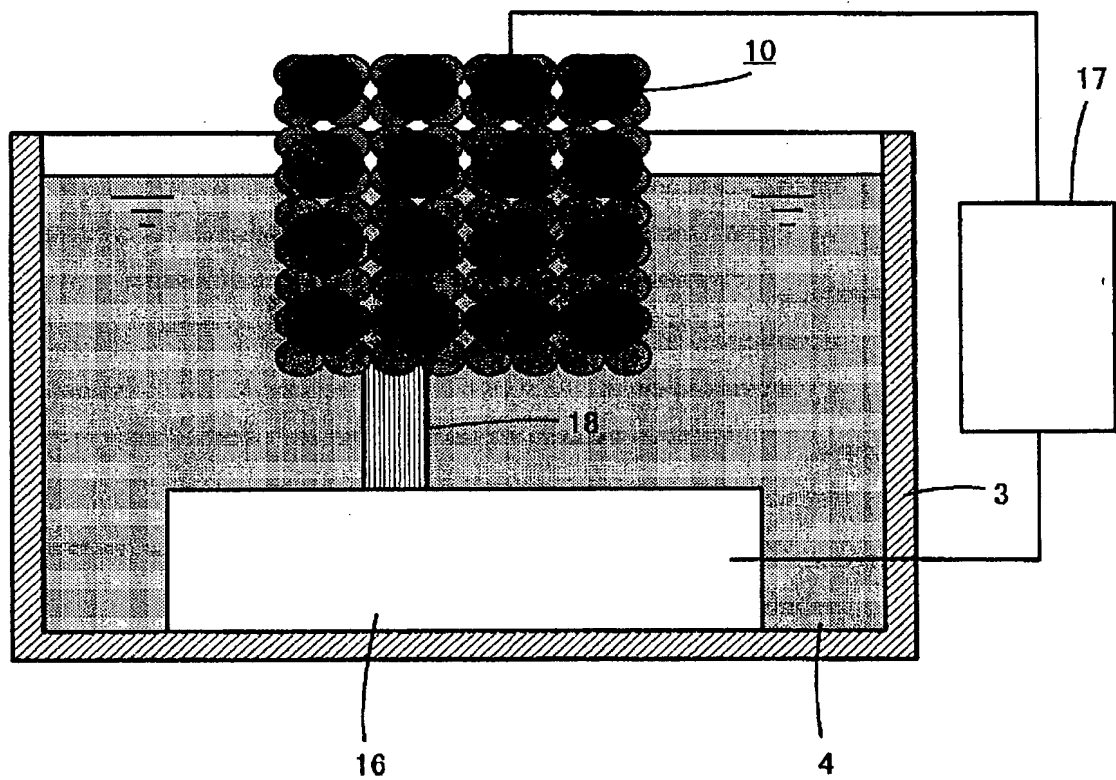
1/8

第1図



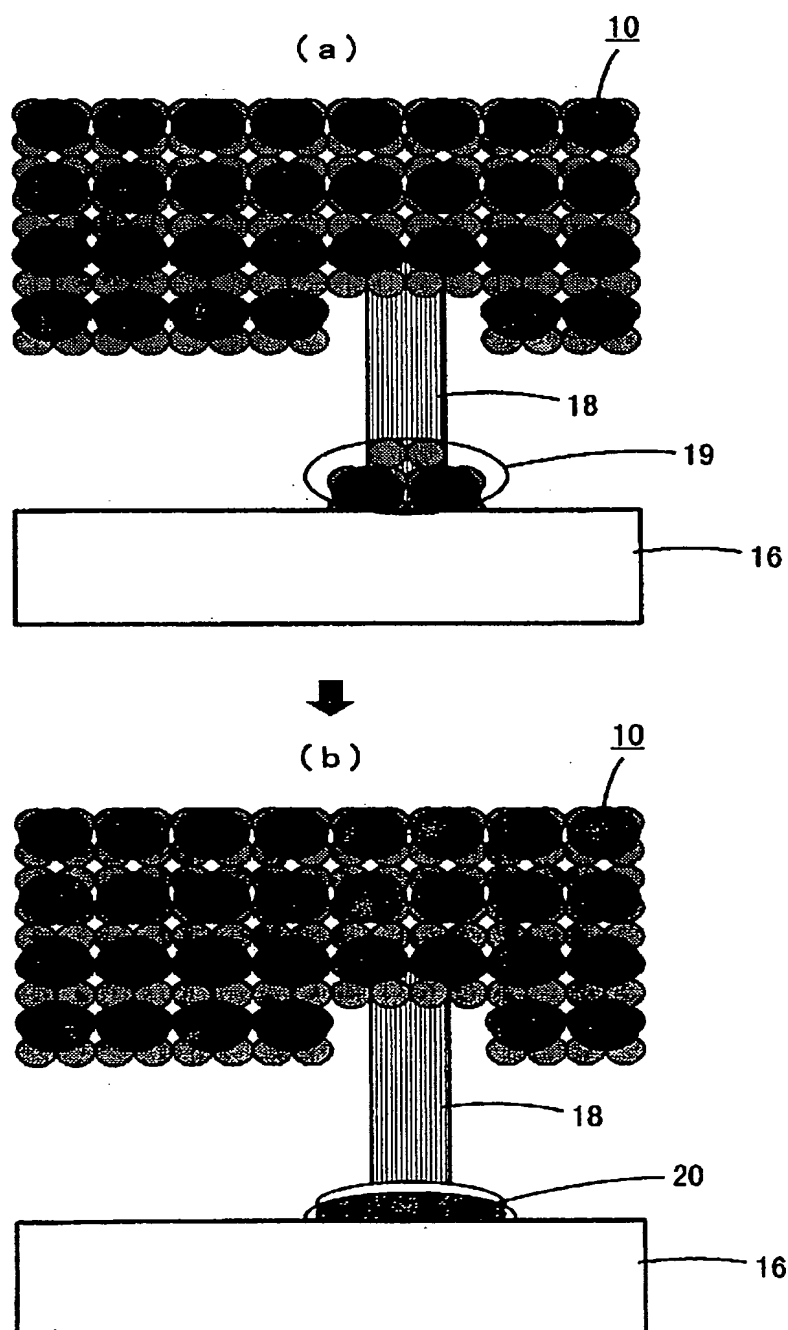
2/8

第2図



3/8

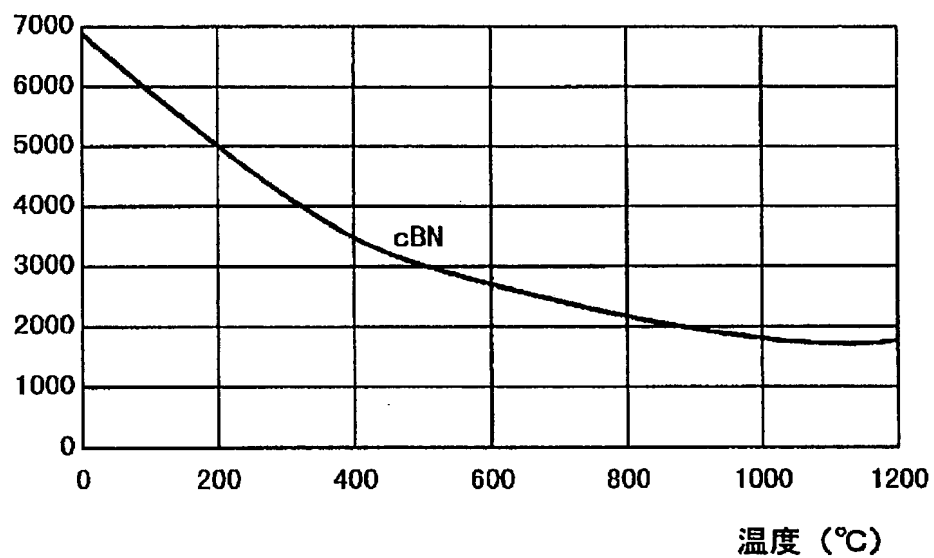
第3図



4/8

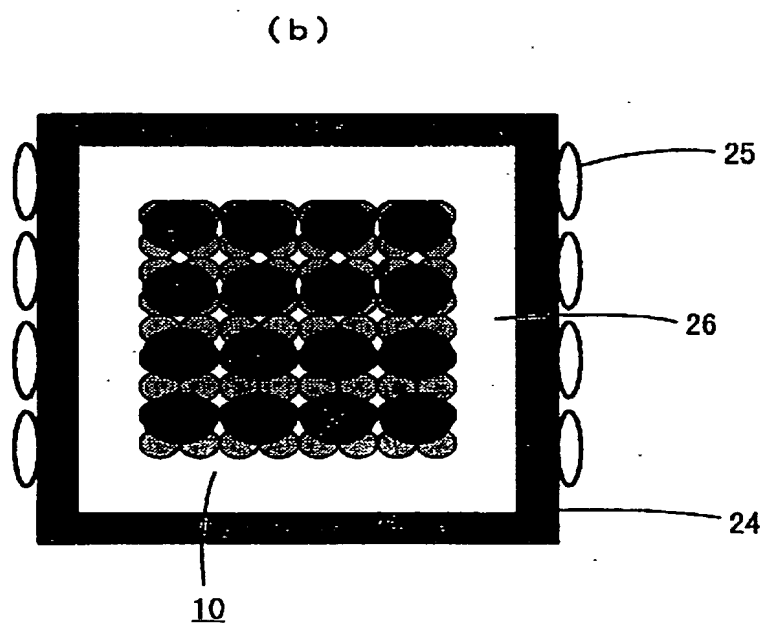
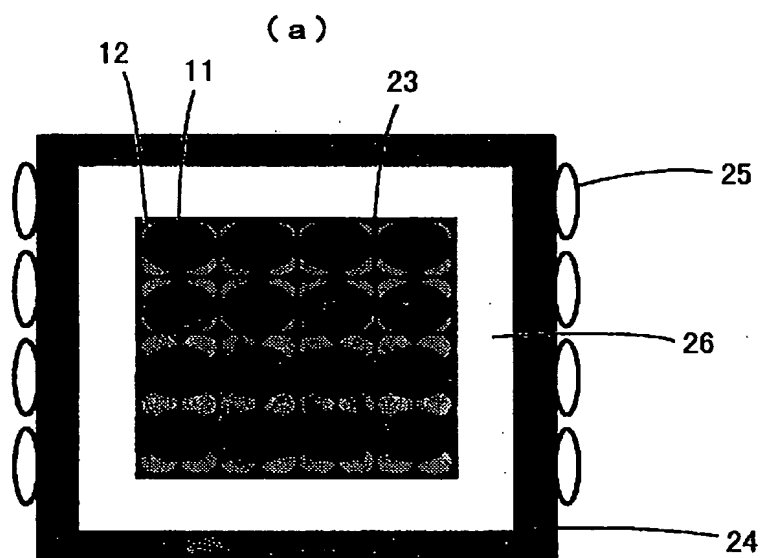
第4図

硬さ (HV)



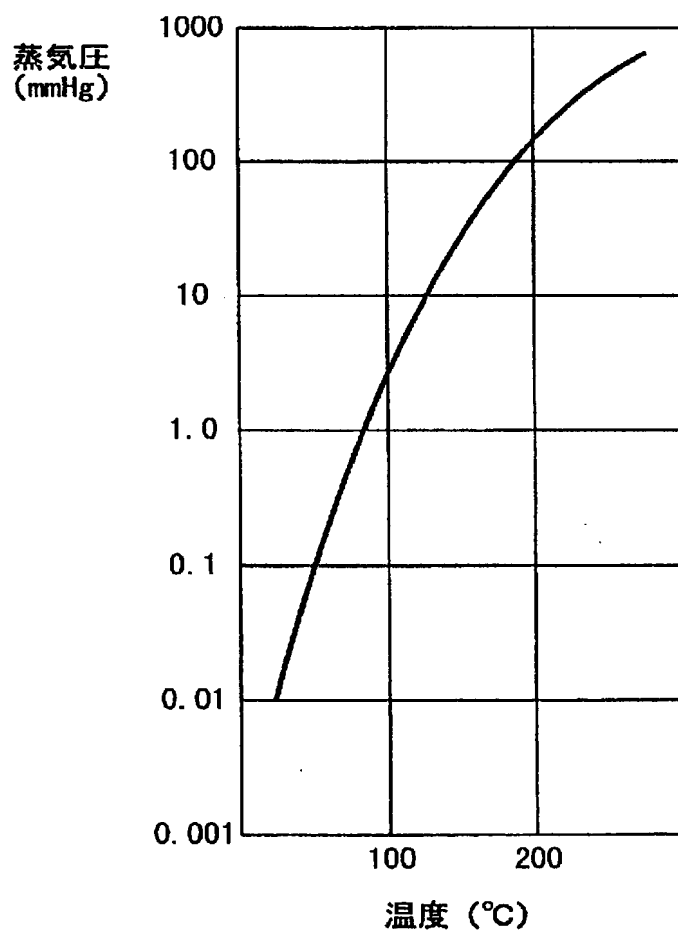
5/8

第5図



6/8

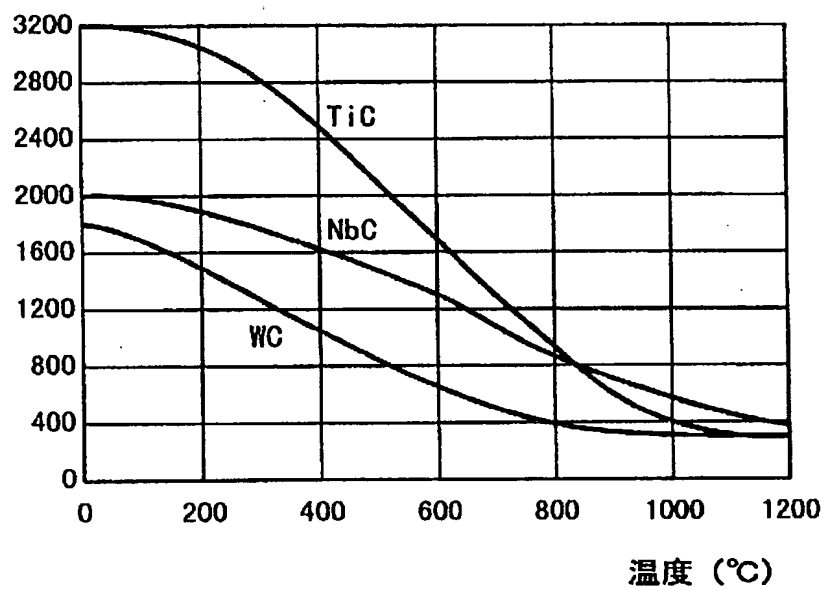
第6図



7/8

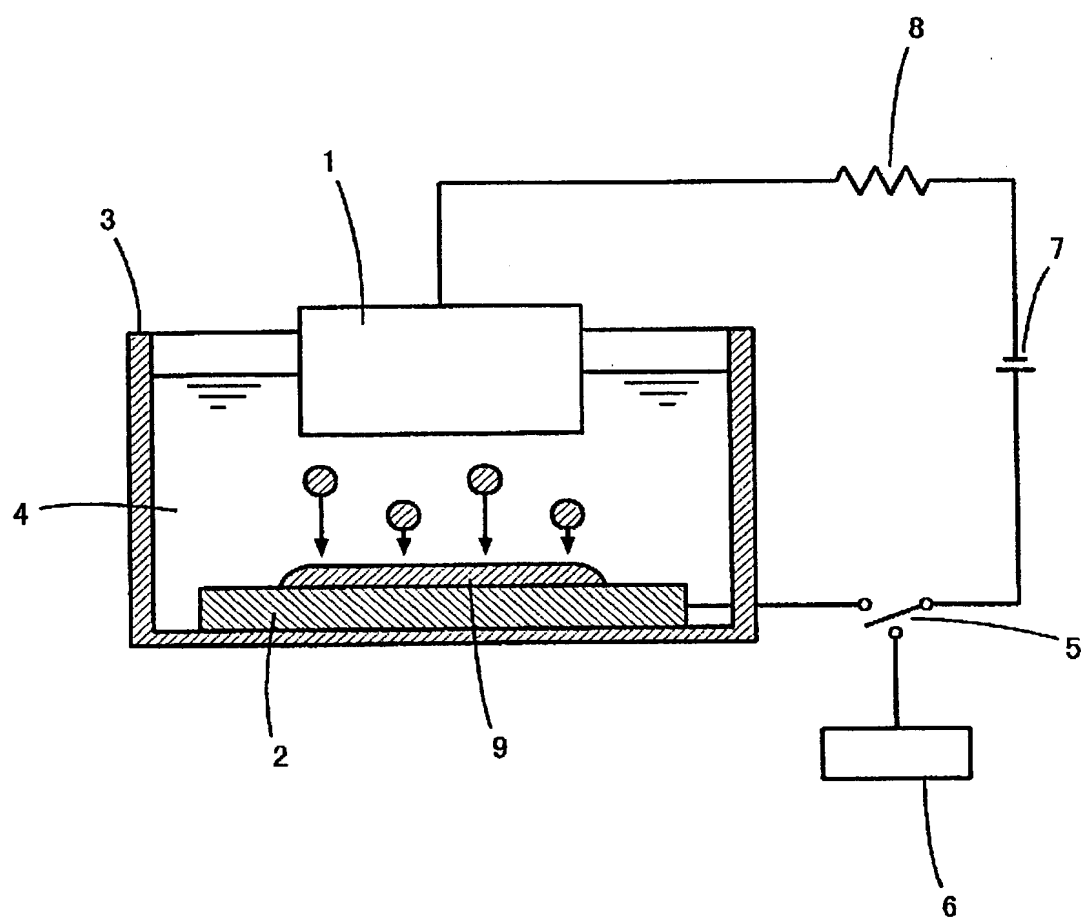
第7図

硬さ (HV)



8/8

第8図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05364

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ C23C 26/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C23C 26/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 7-197275, A (Res. Dev Corp. of Japan.), 01 August, 1995 (01.08.95) (Family: none)	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 December, 1999 (03.12.99)

Date of mailing of the international search report
14 December, 1999 (14.12.99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ C23C 26/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ C23C 26/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996
 日本国公開実用新案公報 1971-1999
 日本国登録実用新案公報 1994-1999
 日本国実用新案登録公報 1996-1999

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 7-197275, A (新技術事業団), 1. 8月. 1995 (01. 08. 95) (ファミリーなし)	1-7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 12. 99

国際調査報告の発送日

14

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木正紀



4E 8520

電話番号 03-3581-1101 内線 3424